ORSAY
Série A, N°
N° D'ordre
208

ÉTUDE PARAMAGNÉTIQUE DU FER PUR ET D'ALLIAGES FER-SILICIUM et FER-GERMANIUM

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques enregistrée au C.N.R.S. sous le numéro A O 1161

ÜBELACKER ERICH

Soutenue le 12-12-1966
à la FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
devant le Jury :

MM. FRIEDEL
FROIDEVAUX
URBAIN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544317_0023

Etude paramagnétique d'alliages Fe-Si et Fe-Ge

par E. ÜBELACKER (*)

RÉSUMÉ

Une nouvelle balance magnétique adaptée à l'étude de la susceptibilité magnétique des alliages de fer est appliquée aux systèmes Fe-Si et Fe-Ge. Ce présent travail comprend une contribution à l'étude des diagrammes de phases Fe-Si et Fe-Ge et la détermination des grandeurs paramagnétiques des alliages Fe-Si et Fe-Ge entre 0 et 50 % at. de Si et de Ge, notamment à l'état liquide.

I. — INTRODUCTION

Les mesures de susceptibilité magnétique des métaux en fonction de la température permettent de résoudre plusieurs problèmes métallurgiques et physiques. De ces mesures, on peut d'une part déduire des grandeurs magnétiques comme le moment effectif et la température de Curie paramagnétique, d'autre part, elles sont souvent un moyen excellent pour déterminer des diagrammes de phases.

La méthode paramagnétique est bien adaptée à l'étude du fer et de ses alliages. Les grandes différences entre les susceptibilités des phases α, γ et du liquide permettent la détermination exacte des diagrammes de phases pour la partie riche en fer des systèmes Fe-X. Presque toutes les phases riches en fer, y compris le liquide, suivent bien la loi de Curie-Weiss, ce qui permet de déterminer leurs grandeurs paramagnétiques.

Nous avons construit une balance paramagnétique adaptée à l'étude du fer et de ses alliages (système de Faraday à pendule vertical), munie d'un asservissement électronique et d'un four permettant des mesures à l'état liquide. Le présent travail concerne la description de cet appareil et son application aux systèmes Fe-Si et Fe-Ge.

II. — DESCRIPTION DE LA BALANCE MAGNÉTIQUE

L'échantillon de 0,5-1 g (1) (fig. 1) placé dans un creuset en alumine (2) est monté à l'extrémité supérieure d'un tube bifilaire (3) en alumine frittée. Ce creuset se trouve entre les pièces polaires spéciales d'un électroaimant dans une région où le produit $H(\partial H/\partial x)$ reste constant (H : champ magnétique, x : direction de déplacement de l'échantillon, fig. 1). La force p_x appliquée à l'échantillon par le champ non homogène se calcule par la relation bien connue :

$$p_x = \chi m H \frac{\partial H}{\partial x}$$

χ : susceptibilité spécifique ;

m : masse de l'échantillon.

Dans notre cas, cette force est donc proportionnelle à χ. Le tube bifilaire (3) portant le couple thermoélectrique pour mesurer la température de l'échantillon, représente la partie supérieure du pendule (4). Le bâti (5) du pendule

(*) Institut de Recherches de la Sidérurgie française (IRSID) département Chimie-Physique, Saint-Germain-en-Laye (Yvelines).

NOTE. — Le présent article fait partie d'une Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris (Orsay) et soutenue le 12 décembre 1966. Numéro d'enregistrement aux Archives Originales du Centre de Documentation du C.N.R.S. : A.O. 1161.

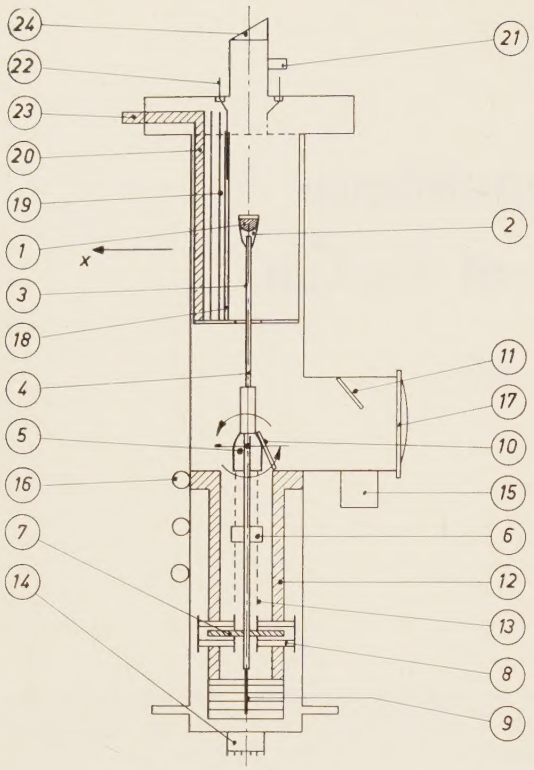


Fig. 1. — *Balance magnétique.*

est suspendu par des rubans d'alliage Cu-Be. Ces rubans servent de suspension élastique ainsi que de conducteurs pour le circuit du couple thermoélectrique. Cette disposition ne permet pas l'emploi d'une source froide bien définie. C'est en effet l'ensemble du bâti de la balance qui en joue le rôle. Cette servitude nous oblige à utiliser des couples possédant une faible variation de force électromotrice à la température ambiante. Des contrepoids (6) servent à régler le zéro mécanique de la balance par la position du centre de gravité. Pour mesurer la susceptibilité, on oppose à la force p_x une force antagoniste d'origine ferrodynamique, le courant I dans les bobines de compensation étant proportionnel à :

$$\sqrt{p_x} \qquad \text{ou} \qquad \sqrt{\chi}$$

On trouve, sur la figure 1, le noyau en mumétal (7) plongeant dans les bobines (8). L'amortissement de la balance se fait par une palette (9) plongeant dans un bain d'huile. La position d'équilibre de la balance est fournie par un spot lumineux de grande sensibilité (double réflexion), grâce aux miroirs (10) et (11) et à un important levier optique. Le bâti (12) de la balance est en laiton et comporte des tubes de refroidissement (13). Une prise à six broches (14) (sortie du couple, asservissement des bobines à compensation) se trouve à l'extrémité inférieure du bâti.

Pour travailler sous vide ou sous atmosphère contrôlée, on protège la balance par une enveloppe en laiton. Elle porte deux tuyaux de sortie (15) pour la pompe et la jauge de Pirani, prévue pour contrôler le vide. La partie inférieure de l'enveloppe est entourée par des tuyaux de refroidissement (16). Une fenêtre permet l'entrée et la sortie du spot lumineux.

Pour les mesures à haute température, on utilise un four dont la résistance est composée d'un fil de Mo (∅ 1 mm) bobiné en forme de cage (18). Des perles en alumine isolent les fils de la cage les uns des autres. Deux écrans extérieurs concentriques (19) évitent les pertes thermiques par rayonnement. L'ensemble est entouré d'une chemise à circulation d'eau (20) qui permet le refroidissement. La partie supérieure du four contient un tube d'entrée pour l'argon (21), les amenées de courant (22), des tubes de refroidissement (23) et une fenêtre (24) qui permet l'observation visuelle de l'échantillon. Le four possède un asservissement électronique permettant de maintenir la température constante à ± 1 °C ou d'assurer une variation régulière de température.

L'asservissement de la balance permet d'enregistrer les variations du courant de compensation I représentant la susceptibilité. Quand la balance se trouve à sa position d'équilibre, le spot lumineux réfléchi par le miroir (fig. 2) se trouve entre les deux photorésistances (*a*). Si la susceptibilité de l'échantillon varie par suite d'un changement de phases ou d'une variation de température, la force appliquée à l'échantillon varie également et le pendule commence à se déplacer suivant l'axe des *x*. Le spot lumineux excite une des deux photo-résistances. Celle-ci provoque, à l'aide d'un amplificateur (*b*), la rotation d'un moteur (*c*) qui déplace le curseur du potentiomètre (*d*).

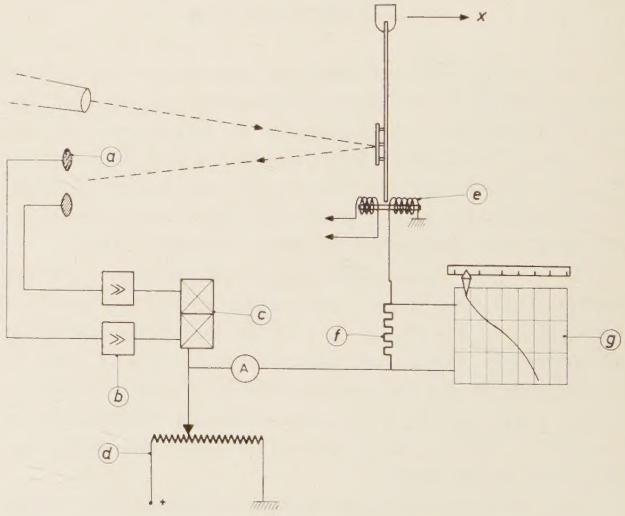


Fig. 2. — *Asservissement de la balance.*

Celui-ci fait varier le courant de compensation dans la bobine (*e*) dans le sens approprié jusqu'au rétablissement de l'équilibre. Ce courant de compensation traverse la résistance (*f*) de 1 Ω. La tension aux bornes de cette résistance (numériquement égale au courant de compensation) est reportée sur l'enregistreur potentiométrique (*g*).

III. — CONDUITE D'UN ESSAI ET EXPLOITATION DES MESURES

Les alliages Fe-X sont normalement préparés par fusion à partir d'un alliage-mère et de fer pur. Les échantillons de quelques grammes servant aux mesures magnétiques et aux analyses chimiques sont prélevés de ce bain (100 g) par aspiration. Avant et après l'aspiration, on mesure la température de liquidus de l'alliage pour contrôler si la teneur du bain n'a pas changé par suite du prélèvement.

Un morceau d'environ 0,5 g du métal à étudier est déposé dans le petit creuset monté au pendule de la balance. Après la mise sous vide de l'espace laboratoire, plusieurs balayages et remplissages d'argon, on fond le métal pour qu'il remplisse bien le fond du creuset. Ce procédé empêche l'échantillon de se déplacer pendant la mesure et assure une position reproductible du centre de gravité de l'ensemble creuset-métal. Avant de commencer toute mesure, on maintient le four pendant 2 à 3 h à la température de départ de l'enregistrement pour assurer une bonne homogénéité de l'alliage. Après, on met l'électro-aimant et le programme de montée en température en marche. A l'aide d'un enregistreur x_1x_2, on enregistre le courant de compensation correspondant aux positions d'équilibre et la force électromotrice fournie par le couple thermoélectrique de la balance en fonction du temps. La vitesse de montée en température est de 2 °C/mn, mais au voisinage des transformations de phases, on peut diminuer cette vitesse suivant le système étudié.

Pour calculer les valeurs absolues de χ ou $1/\chi$, on se sert de la relation :

$$\chi = k \frac{I^2}{m}$$

k : constante de l'appareil.

Pour obtenir I, on effectue un certain nombre de corrections sur la valeur mesurée du courant de compensation. Ces corrections respectent l'influence du creuset et le courant de compensation nécessaire à maintenir la balance dans sa position d'équilibre sans champ magnétique. Les pentes des droites $(1/\chi)/T$ correspondant aux domaines monophasés servent à déduire les constantes de Curie, les moments effectifs et les températures de Curie paramagnétiques. Les changements de pentes dans les courbes $(1/\chi)/T$ indiquent les passages des limites de phases.

IV. — SYSTÈME Fe-Si

Diagramme de phases.

Sur la figure 3, on trouve quatre courbes $(1/\chi)/T$ correspondant à des alliages à 9,25, 19,2, 25 et 28,2 % at. de Si. Le point T_s marque le passage par le solidus $\alpha/\alpha + \text{liqu.}$, le point T_L le passage par le liquidus $\alpha + \text{liqu.}/\text{liqu.}$ Le point « o » indique la destruction de la structure ordonnée α'.

La figure 4 montre le diagramme de phases Fe-Si entre

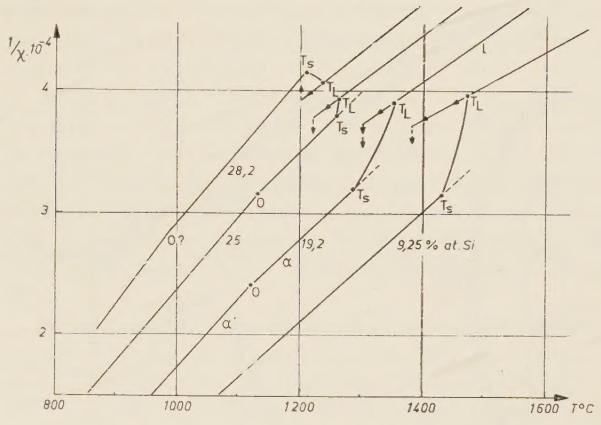


Fig. 3. — *Courbes* $(1/\chi)/T$ *d'alliages* Fe-Si.

0 et 50 % at. de Si, déterminé par analyse thermique différentielle (croix) et analyse magnétique (points). Dans quelques cas, les valeurs obtenues par analyse magnétique ont été corrigées de quelques degrés pour tenir compte de l'erreur absolue sur la lecture de la température dans la balance magnétique. Cette erreur est connue par la différence entre les températures de liquidus trouvées par analyse thermique et magnétique. Nos résultats pour le domaine $\alpha + \gamma$ (1) et la limite d'existence de la phase ordonnée α' (2) étant déjà publiés, nous traçons simplement les limites de phases sans indiquer les points de mesure.

Les passages des limites de phases $\alpha/\alpha + \gamma$, $\alpha + \gamma/\gamma$, $\gamma/\gamma + \delta$, $\gamma + \delta/\delta$ se manifestent par des changements de pentes dans les courbes $(1/\chi)/T$ permettant de déterminer le domaine $\alpha + \gamma$. La teneur maximale en Si de la limite $\alpha + \gamma/\alpha$ est de 3,8 % at. de Si. Le domaine à deux phases α + liqu. montre une anomalie. En effet, entre 0 et 16 % de Si le solidus et le liquidus s'écartent l'un de l'autre, mais, entre 16 et 25 % ces deux limites de phases se rapprochent. Autour des 25 % de Si, l'écart $T_L - T_s$ est réduit à quelques degrés.

La courbe de liquidus ε + liqu./liqu. atteint sa valeur maximale de 1 406 °C à 50 % at. Si. La température eutectique déterminée à l'aide de trois mesures d'analyse thermique différentielle se situe à 1 205 ± 1 °C. Le point d'intersection des deux courbes de liquidus et de la droite eutectique permet de situer la concentration eutectique à 32 ± 1 % at. de Si. La température de décomposition supérieure de la phase η (1 046 ± 8 °C), caractérisée par un changement brutal de χ, a été déterminée par analyse magnétique à l'aide de huit échantillons différents.

Propriétés paramagnétiques.

La phase γ ne suit pas la loi de Curie-Weiss aux faibles teneurs en Si. La courbe $(1/\chi)/T$ est convexe par rapport à l'axe des températures. Plus on ajoute de Si, moins cette courbe devient convexe, et à partir de

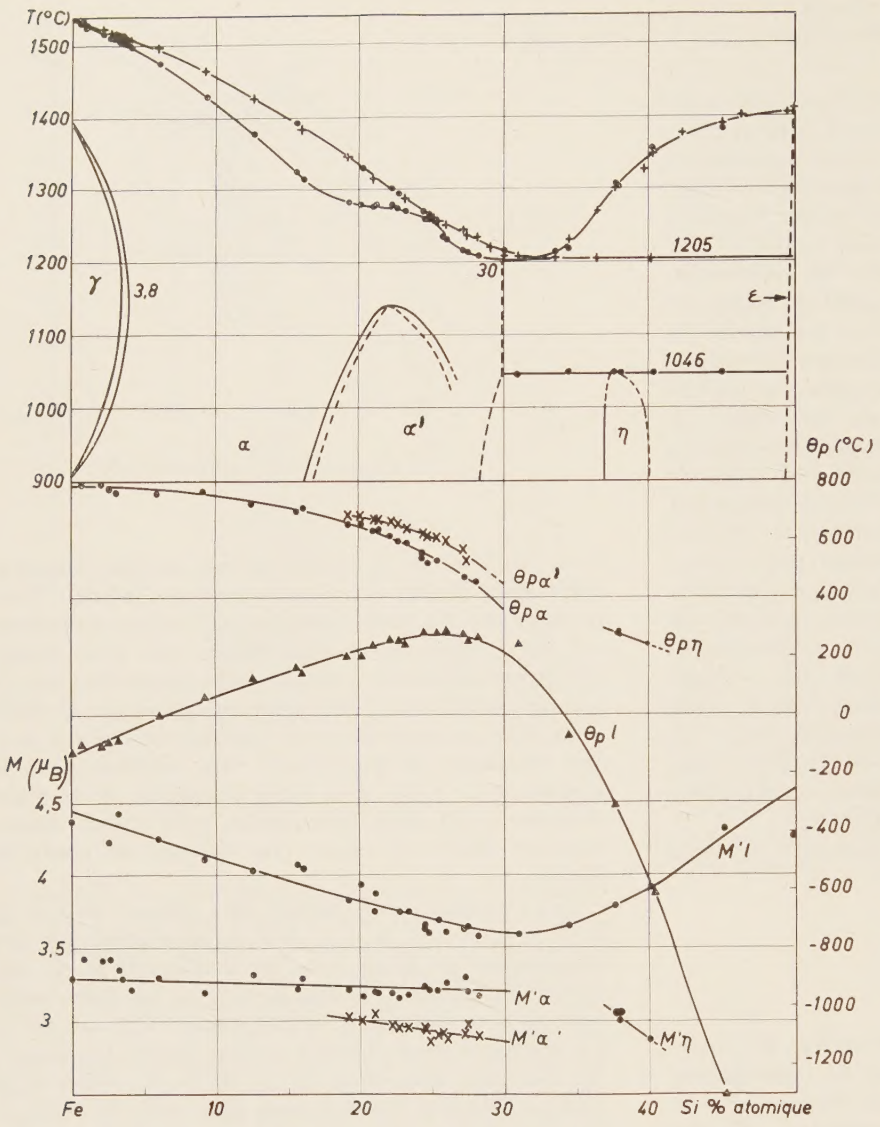


Fig. 4. — *Diagramme de phases* Fe-Si, *propriétés paramagnétiques des alliages Fe-Si.*

2,6 % at. de Si, elle est linéaire à la dispersion des mesures près.

Toutes les autres phases étudiées suivent bien la loi de Curie-Weiss. Ceci nous permet de déterminer leurs moments effectifs et leurs températures de Curie paramagnétiques.

Sur la figure 4, on trouve les températures de Curie paramagnétiques θ_p et les moments effectifs par rapport à un atome de fer M' pour les phases α, α', η et liquide. On remarque que les valeurs de θ_p de la solution solide α et du liquide se rapprochent entre 0 et 30 % at. de Si, quand la teneur en Si augmente. A partir de 30 % at. de Si, on constate une décroissance rapide des valeurs de θ_p correspondant à l'état liquide.

Le moment effectif par rapport à un atome de fer M' varie très peu avec la teneur en Si dans la solution solide α. Dans la phase η (3), les valeurs de M' et θ_p décroissent quand la teneur en Si augmente.

Discussion des résultats.

Nos résultats concernant le domaine $\alpha + \gamma$ sont en assez bon accord avec les quatre travaux les plus récents sur ce sujet : J. Crangle (4), G. G. Bentle et W. Fishel (5), H. G. Baer et D. Ganz (6) et G. Kalwa (7). Ces auteurs trouvent successivement pour la teneur maximale en Si de la limite :

$$\alpha + \gamma/\alpha$$

4,2, 3,5, 4,0 et 3,8 % at. de Si, ce qui s'accorde bien avec notre résultat de 3,8 % at. de Si. Le domaine α + liqu. a été étudié moins souvent que les limites de phases du domaine $\gamma + \alpha$. Les résultats des différents auteurs sont assez contradictoires.

J. L. Haughton et M. L. Becker (8) trouvent par analyses thermique et microscopique un rapprochement du solidus et du liquidus autour de 22 % at. de Si. L'écartement maximal entre le solidus et le liquidus vers 16 % at. de Si trouvé par ces mêmes auteurs ($\approx$ 30 °C) est nettement plus petit que notre valeur de 69 °C. R. Kohlhaas et W. Rocker (9) ont fait quelques mesures de χ sur des alliages Fe-Si sans avoir déterminé le diagramme de phases complet. Ils signalent également que les courbes de solidus et de liquidus se rapprochent ou se touchent vers 21,4 % at. de Si. Le décalage de cette anomalie par rapport à notre valeur de concentration, trouvé par ces deux groupes de chercheurs, s'explique probablement par leur petit nombre de mesures, les impuretés et leurs analyses chimiques imprécises. A. Osawa et T. Murata (10) expliquent le rapprochement du solidus et du liquidus par la réaction péritectique $\alpha' \rightarrow \alpha$ + liqu. à 1 250 °C. D'après ces auteurs, la solution solide ordonnée serait stable jusqu'au solidus à partir de 25 % at. de Si.

Cette structure ordonnée a été beaucoup discutée. P. Lihl et H. Ebel (11) (rayons X), comme A. Osawa, considèrent la solution solide α' comme une phase participant à la réaction péritectique $\alpha' \rightleftarrows \alpha$ + liqu. D. Meinhard et O. Krisement (12) observent deux types d'ordre (Fe_3Si et FeSi) par diffraction neutronique. D'après ces auteurs, l'état ordonné Fe_3Si est stable jusqu'au solidus, à partir d'environ 22 % at. de Si, mais il faut remarquer que dans les trois cas cités, aucune mesure de changement

ordre/désordre a été faite au-dessus de 1 100 °C. Les résultats correspondant à des températures supérieures à cette valeur ne sont que des extrapolations de mesures à basses températures. Par contre, F. W. Glaser et W. Ivanick (13) montrent, par des mesures de conductibilité thermique, électrique et par rayons X, que l'état ordonné ne peut pas être stable jusqu'au solidus. Pour leurs mesures, ils se servent d'échantillons trempés et ils arrivent à tremper l'état non ordonné de températures supérieures à 1 120 °C, dans tout le domaine de stabilité de la solution solide α.

Parallèlement au présent travail, P. Lococq (14) a déterminé la limite d'existence de α' à l'aide de mesures de points de Curie ferromagnétiques d'échantillons trempés. Sa courbe est en très bon accord avec nos résultats. Cet auteur trouve même le décalage du maximum de la limite d'existence par rapport à la teneur idéale de 25 % at. de Si.

Dans nos mesures de χ, nous ne trouvons aucune confirmation de la réaction péritectique signalée par A. Osawa et T. Murata. Bien qu'une telle réaction péritectique soit compatible avec le tracé du solidus et du liquidus à 25 % at. de Si, nous préférons attribuer le rapprochement de ces limites de phases à l'influence d'un ordre à courte distance subsistant à hautes températures.

La phase α'' signalée par A. Osawa et T. Murata d'une part et M. C. M. Farquhar, H. Lipson et A. R. Weill (15), d'autre part, ne se manifeste pas dans nos courbes $(1/\chi)/T$. Cette phase a été découverte dans des échantillons trempés, et il est possible qu'elle ne corresponde pas à un état d'équilibre. Il ne nous est pas possible de confirmer l'existence de cette phase et elle ne figure pas dans notre diagramme de phases (fig. 4).

Nos valeurs, pour la concentration eutectique (32 % at. de Si), la température eutectique (1 205 °C) et la température de fusion de la phase ε (FeSi) à 50 % at. de Si (1 406 °C) sont en accord satisfaisant avec les données correspondantes de J. C. Haughton et M. L. Becker (33 % at. de Si, 1 195 et 1 410 °C).

Les températures de Curie paramagnétiques θ_p dans la phase α décroissent quand la teneur en Si augmente, parallèlement aux températures de Curie ferromagnétiques, déterminées par D. Parsons et col. (16). Le même comportement a été trouvé par S. Arajs et D. Miller (17) sur huit alliages Fe-Si. Nos valeurs de θ_p sont légèrement plus basses que celles de ces auteurs. A partir de 15 % at. de Si, leurs valeurs de θ_p attribuées à la phase α s'accordent bien avec nos résultats pour la solution solide ordonnée α'. La dispersion des mesures de l'appareil utilisé par ces auteurs ne leur permettant pas de séparer α et α', leurs résultats pour la solution solide α sont probablement faussés par l'intervention de la structure ordonnée α'.

Le fait que le moment effectif par rapport à un atome de fer M'_{eff} varie très peu avec la teneur en Si dans la phase α, est en très bon accord avec toutes les mesures ferromagnétiques sur des alliages fer-métal « B », compilées dans le livre de E. Vogt (18). D'après ces travaux, les ions de fer gardent leur moment initial de 2,2 μB dans les solutions solides, contrairement au comportement du Ni dont la couche 3 *d* est remplie par des électrons de l'élément ajouté. Pour le cas du système Fe-Si, nous trouvons que M'_{eff} ne varie pratiquement pas dans tout le domaine de la solution solide α (0-30 % at. de Si). S. Arajs et D. S. Miller trouvent que les $M'_{eff\,\alpha}$ restent constants entre 0 et 14 % at. de Si. A partir de cette teneur, ils observent une décroissance de 0,25 μB entre 14,7 et 24,38 % at. de Si. Ce désaccord avec notre travail s'explique également par le fait que les résultats de ces auteurs sont probablement faussés par la phase ordonnée α'. En effet, les valeurs $M'_{eff\,\alpha'}$ sont plus faibles que celles de $M'_{eff\,\alpha}$.

Entre 0 et 30 % at. de Si, les grandeurs paramagnétiques de l'état liquide se rapprochent de celles de la phase α, quand la teneur en Si augmente. Surtout entre 20 et 30 % at. de Si, la région où se trouve l'anomalie du solidus, les θ_p correspondant aux trois phases α, α' et liquide sont très voisins. On sait que θ_p est une fonction de l'interaction entre les moments magnétiques dans le métal et que cette interaction est très sensible à la structure. Il est donc probable qu'aux teneurs en Si élevées, l'ordre local dans le liquide ressemble plus à la structure de la phase α qu'aux basses teneurs.

Il est intéressant de confronter la décroissance rapide des $\theta_{p\,liqu.}$ entre 30 et 50 % at. de Si avec le comportement de la phase solide ε (FeSi), stable à 50 % at. de Si, qui est antiferromagnétique avec un θ_p de — 400 °C environ. On pourrait dire que la tendance à l'interaction antiferromagnétique de cette phase se manifeste déjà à l'état liquide. Mais à partir de 40 % de Si environ, la susceptibilité et les pentes des droites $(1/\chi)/T$ prennent des valeurs faibles qui rendent douteuse la signification physique des θ_p et M'_{eff} trouvés pour les hautes teneurs en Si. En effet, la contribution du paramagnétisme de Pauli peut devenir importante à ces teneurs et fausser les valeurs des constantes paramagnétiques. De plus, le domaine de température disponible à la détermination de ces grandeurs est réduit par la température élevée du liquidus.

La variation des moments effectifs de la phase η en fonction de la teneur en Si est en bon accord avec celle des moments à saturation signalée par Y. Lecocq et col. (19).

V. — SYSTÈMES Fe-Ge

Diagramme de phases.

La figure 5 montre la courbe $(1/\chi)/T$ d'un alliage Fe-Ge à 2,6 % at. de Ge. Nous avons déterminé le domaine à deux phases $\gamma + \alpha$ ($\gamma + \delta$) à l'aide de sept de ces courbes correspondant à des teneurs en Ge différentes.

Sur la figure 6, on trouve le domaine $\gamma + \alpha$. Nos mesures nous permettent de préciser la teneur maximale en Ge des limites $\gamma + \alpha/\alpha$ et $\gamma/\gamma + \alpha$ à 0,1 % at. de Ge près : pour la limite $\gamma + \alpha/\alpha$ nous trouvons 3,7 ± 0,1 %, pour la limite $\gamma/\gamma + \alpha$ 3,4 ± 0,1 %. On remarque que le domaine $\gamma + \alpha$ a une forme légèrement assymétrique. Le domaine α + liqu. a été déterminé à l'aide de treize analyses thermiques et quinze courbes

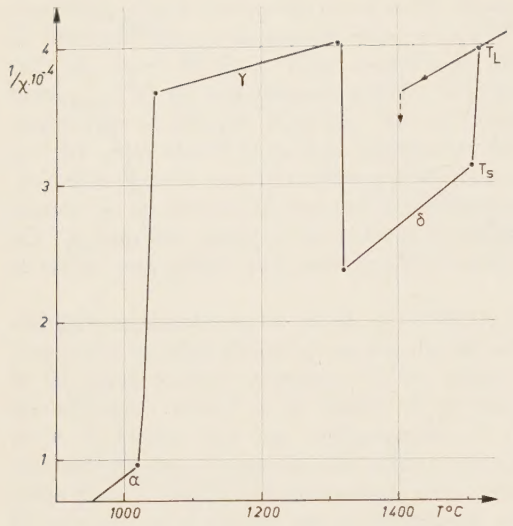


Fig. 5. — *Courbe* $(1/\chi)/T$ *d'un alliage* Fe-Ge *à* 2,6 % at. *de* Ge.

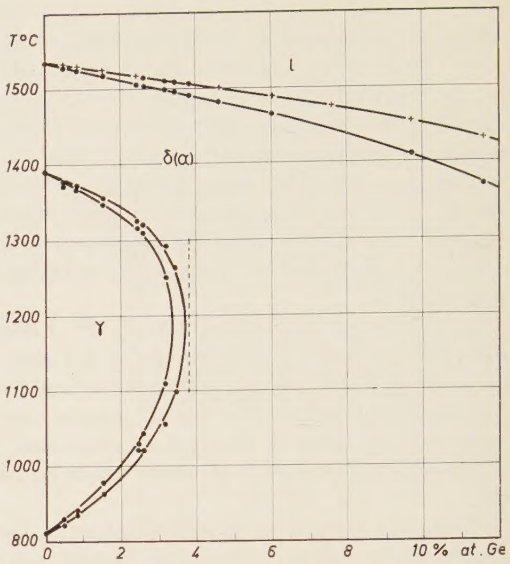


Fig. 6. — *Diagramme de phases* Fe-Ge *entre* 0 *et* 12 % *de* Ge.

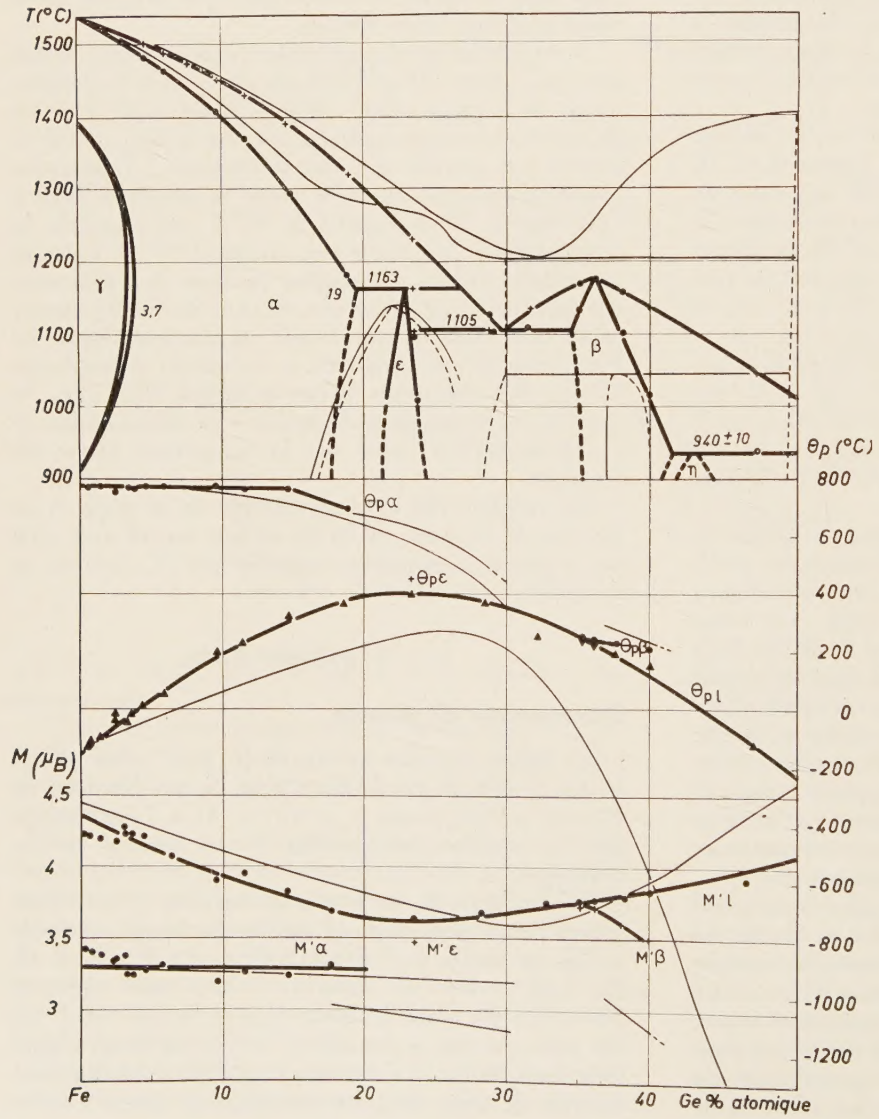


Fig. 7. — *Diagramme de phases* Fe-Ge; *propriétés paramagnétiques des alliages* Fe-Ge (*traits fins :* Fe-Si).

$(1/\chi)/T$. La figure 6 montre la partie de ce domaine située entre 0 et 12 % at. de Ge.

Sur la figure 7, on trouve les courbes de liquidus et de solidus en entier (entre 0 et 3,8 % de Ge, les limites de phases sont tracées sans points de mesure, pour ces teneurs, voir fig. 6). La solubilité maximale du Ge dans le fer α est de $19 \pm 0{,}5$ % at. de Ge à 1 163 °C.

Nos mesures permettent également de contribuer à la détermination des domaines d'existence des phases ε (hexagonale $D_{0_{19}}$), β ($B8_2$) et η (fig. 7).

Nous avons déterminé la température de la réaction péritectique $\varepsilon \rightleftarrows \alpha +$ liqu. à l'aide d'une analyse thermique appliquée à un échantillon à 23,6 % at. de Ge. Elle est de $1\,163 \pm 2$ °C.

La température de réaction eutectique liqu. $\rightleftarrows \varepsilon + \beta$ est de $1\,105 \pm 1$ °C. Cette valeur a été obtenue à l'aide de deux analyses thermiques (à ± 1 °C) et trois analyses magnétiques (à ± 5 °C). La réaction eutectique se manifeste par un palier très net dans les courbes $(1/\chi)/T$.

Les deux domaines à deux phases $\beta +$ liqu. ont été déterminés à l'aide des courbes $(1/\chi)/T$ des alliages à 34,9, 36, 38 et 39,8 % at. de Ge qui montrent des changements de pente très nets correspondant aux passages des limites $\beta/\beta +$ liqu. et $\beta +$ liqu./liqu. La réaction péritectique $\eta \rightleftarrows \beta +$ liqu. se produit à 940 ± 10 °C. Cette valeur est déduite d'un palier dans la courbe $(1/\chi)/T$ de l'alliage à 47 % at. de Ge.

Propriétés paramagnétiques.

La phase γ ne suit pas la loi de Curie-Weiss aux faibles teneurs en Ge. Plus on ajoute de Ge, moins la courbe $(1/\chi)/T$ est convexe, et à partir de 2,49 % at. de Ge, elle est linéaire à la dispersion des mesures près.

Toutes les autres phases, stables dans la région du diagramme étudié, suivent la loi de Curie-Weiss et permettent la détermination de moments effectifs et de températures de Curie paramagnétiques.

Sur la figure 7, on trouve les valeurs de M'_{eff} et de θ_p des phases α, ε, β et liquide.

Comme pour les alliages Fe-Si (en traits fins fig. 7), les températures de Curie paramagnétiques correspondant à l'état liquide se rapprochent des valeurs de la phase α, quand la teneur en soluté augmente. Autour de 23 % et entre 34,9 et 40 % de Ge, les θ_p du liquide sont très voisins de ceux des phases solides ε et β, stables à ces teneurs.

Entre 0 et 14 % at. de Ge, la température de Curie paramagnétique de la phase α reste pratiquement constante (fig. 7). La valeur correspondant à 18,8 % at. de Ge est nettement plus basse (686 °C).

Dans la phase α (δ), le moment par rapport à un atome de fer M'_{eff} ne varie pratiquement pas en fonction de la teneur en Ge. Dans la phase β par contre, on constate une décroissance des $M'_{eff}\beta$ quand la teneur en Ge augmente.

Discussion des résultats.

Les références concernant le diagramme de phases Fe-Ge sont peu nombreuses et contradictoires. Le domaine $\gamma + \alpha$ n'a jamais été étudié entièrement. Les limites $\gamma/\gamma + \delta$ et $\gamma + \delta/\delta$ trouvées par C. Dasarathy (20) par analyse thermique entre 0 et 3 % at. de Ge se situent à des températures supérieures à nos valeurs. L'extrapolation des limites signalées par ces auteurs donnerait une très grande étendue pour la phase γ qui ne devrait pas échapper aux mesures magnétiques.

Il est intéressant de constater que le germanium stabilise la phase α de la même façon que le silicium. En effet, le domaine $\gamma + \alpha$ s'étend jusqu'à 3,8 % de Si dans le cas du système Fe-Si et jusqu'à 3,7 % de Ge pour le système Fe-Ge.

Les températures du liquidus $\alpha +$ liqu./liqu. signalées par K. Ruttewit et G. Masing (21) (1940), sont plus élevées que les nôtres, mais les données beaucoup plus récentes de C. Dasarathy s'accordent bien avec nos résultats. La partie du solidus $\alpha/\alpha +$ liqu. entre 0 et 10 % at. de Ge, trouvée par ce même auteur, est en bonne concordance avec nos valeurs.

Le décalage du domaine d'existence de la phase ε par rapport à la composition idéale Fe_3Ge s'accorde bien avec les travaux de P. Lecocq et A. Michel (22) (rayons X et θ_f). Il est intéressant de constater que le maximum de la limite d'existence de la phase ordonnée α (Fe_3Si) est également décalé par rapport à la composition de 25 % at. de Si.

Notre valeur pour la température eutectique de 1 105 °C est en bon accord avec celle signalée par C. Dasarathy (1 105,1 °C). Nos résultats concernant le domaine d'existence de la phase β complètent bien les mesures de P. Lecocq et A. Michel exécutées à basses températures. Notre valeur pour le maximum du liquidus $\beta +$ liqu./liqu. s'accorde avec celle de K. Ruttenwit et G. Masing (21). Les deux courbes de solidus $\beta/\beta +$ liqu. n'ont jamais été déterminées préalablement.

L'évolution des températures de Curie paramagnétiques dans les phases α et β s'accorde bien avec les travaux de P. Lecocq et A. Michel (22). D'après ces auteurs, les températures de Curie ferromagnétiques de la phase α, $\theta_{f\alpha}$, varient très peu entre 0 et 12 % at. de Ge. A partir de cette teneur, on constate une décroissance rapide des $\theta_{f\alpha}$ quand la teneur en Ge augmente. Ce comportement parallèle à celui que nous trouvons pour les températures de Curie paramagnétiques, est dû à l'apparition d'une surstructure que l'on trouve entre 12 et 19 % at. de Ge.

Les points de Curie ferromagnétiques de la phase β ($\theta_{f\beta}$) évoluent de 205 à 150 °C entre 36 et 40 % at. de Ge, parallèlement au comportement des températures de Curie paramagnétiques ($\theta_{p\beta}$). Entre 34,9 et 39,8 % at. de Ge, les $\theta_{p\beta}$ décroissent de 270 à 200 °C.

Comme pour le cas des alliages Fe-Si, les θ_p et M_{eff} des phases liquide et α (δ) se rapprochent quand la teneur en élément B ajouté augmente. Si nous admettons que les θ_p sont une fonction de la structure, et en particulier du voisinage d'un atome moyen de fer, il est probable qu'aux teneurs en Ge élevées, l'ordre local dans le liquide ressemble plus à la phase α qu'aux basses teneurs.

Remerciements

L'auteur remercie M. le Professeur J. Friedel pour les discussions fructueuses et l'intérêt qu'il a porté à ce travail, ainsi que M. le Professeur P. Kozakevitch, Chef du Département Chimie Physique de l'IRSID, le Dr. G. Urbain pour leurs conseils et encouragements et la Direction de l'IRSID pour les facilités offertes pour effectuer ce travail.

L'auteur remercie également ses collègues du Département Chimie Physique, en particulier MM. M. Bruneau, J. Gaillard et M. Rouannet pour leur aide technique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Übelacker. — *C. R. Acad. Sci.*, **261** (1965), 976.

(2) E. Übelacker. — Publication au Congrès international sur les dérivés semi-métalliques. Orsay (1965).

(3) E. Übelacker et P. Lecocq. — *C. R. Acad. Sci.*, **262** (1966), 793.

(4) J. Crangle. — *Brit. J. Appl. Phys.*, **5** (1954), 151.

(5) G. Bentle et W. Fishel. — *Trans. AIME*, **206** (1956), 1345.

(6) H. G. Baer et D. Ganz. — *Z. Metallk.*, **54** (1963), 240.

(7) G. Kalwa. — Thèse. Aachen (1965).

(8) J. L. Haughton et M. L. Becker. — *J. Iron and Steel Inst.*, **121** (1930), 315.

(9) R. Kohlhaas et W. Rocker. — *Phys. Stat. Sol.*, **10**, K 21 (1965).

(10) A. Osawa et T. Murata. — *Nippon Kinzoku Gakkai Shi.*, **4** (1940), 228.

(11) P. Lihl et H. Ebel. — *Archiv Eisenhüttenw.*, **7** (1961), 489.

(12) D. Meinhardt et O. Krisement. — *Archiv. Eisenhüttenw.*, **4** (1965), 293.

(13) F. W. Glaser et W. Ivanick. — *Trans. A.I.M.E.*, **206** (1956), 1290.

(14) P. Lecocq. — Congrès des dérivés semi-métalliques, Orsay (1965).

(15) M. C. M. Farquhar, H. Lipson et A. R. Weill. — *J. Iron and Steel Inst.*, **152** (1945), 457.

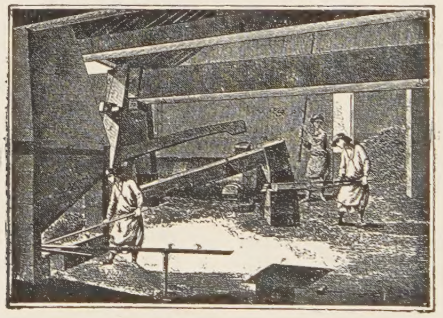
(16) D. Parsons, W. Sucksmith et J. E. Thompson. — *Phil. Mag.*, **3** (1959), 1174.

(17) S. Arajs et D. S. Miller. — *J. Appl. Phys.*, **31** (1960), 986.

(18) E. Vogt. — Physikalische Eigenschaften der Metalle, AVG, Leipzig (1958).

(19) Y. Lecocq, P. Lecocq et A. Michel. — *C. R. Acad. Sci.*, **258** (1964), 5655.

(20) C. Dasarathy. — Thèse. Oxford (1964).

(21) K. Ruttewit et G. Masing. — *Z. Metallkunde*, **32** (1940), 52.

(22) P. Lecocq et A. Michel. — *Bull. Soc. Chim. de France*, (1962), 1412; voir aussi : *Bull. Soc. Chim. de France*, (1964), 1473.